

(54) VINYL CHLORIDE RESIN COMPOSITION

(11) 55-62950 (A) (43) 12.5.1980 (19) JP
 (21) Appl. No. 53-137186 (22) 6.11.1978
 (71) KANEKA FUCHI KAGAKU KOGYO K.K. (72) HIDEKI HOSOI(1)
 (51) Int. Cl³. C08L27/06//C08L27/06,C08L33/04)

PURPOSE: To prepare a vinyl chloride resin composition which can be easily released from a hot metal surface, by compounding a vinyl chloride resin with a specific copolymer.

CONSTITUTION: A vinyl chloride resin composition composed of (A) 100 parts by weight of a vinyl chloride resin (mixture) consisting of (a) 100~50wt% of a vinyl chloride resin which may have \leq 20wt% of a monovinylidene compound as a comonomer, and (b) 0~50wt% of other thermoplastic resins, and (B) 0.1~10 parts by weight of a copolymer having a molecular weight of 10,000~300,000, and obtained by the copolymerization of (c) 99.9~20wt% of an alkyl acrylate free of oxygen atom other than the ester bond, (d) 10~0.1wt% of a (meth)acrylate having an oxygen atom other than the ester bond, and (e) 0~79.9wt% of other copolymerizable vinyl monomer.

(54) POLYVINYL ALCOHOL FILM RESISTANT TO BOILING WATER, AND ITS PREPARATION

(11) 55-62952 (A) (43) 12.5.1980 (19) JP
 (21) Appl. No. 53-135227 (22) 2.11.1978
 (71) KURARAY K.K. (72) MASAKI OKAZAKI(1)
 (51) Int. Cl³. C08L29/04,C08J5/18,C08J7/08//C08L29/04,C08L63/00)

PURPOSE: To prepare the title film having improved hot-water resistance, and useful as a food packaging film, by adding an insolubilizer such as ethylene glycol diglycidyl ether, to an aqueous solution of polyvinyl alcohol, extruding the solution to a film, and heat-treating the film.

CONSTITUTION: An aqueous solution containing 5~70% of polyvinyl alcohol having a saponification degree of \geq about 80mol% and a polymerization degree of about 300~3,000, is added with 5~50wt% pref. 10~30wt%, based on the polyvinyl alcohol, of an insolubilizer. The solution is extruded to a film, and heat-treated at 120~220°C to obtain the objective hot-water-resistant film. The insolubilizer is, e.g. a compound obtained by adding a polyamide condensation product such as polyamide-polyamine-1-halogen-2-3-epoxypropane and 1-halogen-2-3-epoxypropane, or a compound having an oxirane ring such as ethylene glycol diglycidyl ether.

BEST AVAILABLE COPY

(54) ACRYLONITRILE POLYMER COMPOSITION

(11) 55-62953 (A) (43) 12.5.1980 (19) JP
 (21) Appl. No. 53-136913 (22) 7.11.1978
 (71) MITSUBISHI RAYON K.K. (72) HIROSHI IWATA(2)
 (51) Int. Cl³. C08L33/20,C08L1/12//D01F6/40

PURPOSE: To prepare a acrylonitrile polymer composition having excellent homogeneity and physical properties suitable as a raw material of fiber, by mixing cellulose acetate, an acrylonitrile polymer and an A-B-type block copolymer.

CONSTITUTION: The objective composition is prepared by mixing (a) 10~70wt% of cellulose acetate having a degree of acetylation of 45~62.5%, (b) 30~90wt% of an acrylonitrile polymer containing \geq 40wt% of acrylonitrile, and (c) 0.5~10wt% of an A-B-type block copolymer wherein the polymer segment A contains at least one functional group selected from OH, amino, amide, and carboxyl, and the polymer segment B is composed mainly of acrylonitrile polymer, using (d) a solvent, e.g. an organic solvent such as dimethyl formamide and dimethyl acetamide, or a concentrated aqueous solution of an inorganic compound such as a rhodanide and $ZnCl_2$.

⑯ 日本国特許庁 (JP)

⑮ 特許出願公開

⑰ 公開特許公報 (A)

昭55-62950

⑯ Int. Cl.³
C 08 L 27/06
//(C 08 L 27/06
33/04)

識別記号

府内整理番号
7019-4 J

⑯ 公開 昭和55年(1980)5月12日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑯ 塩化ビニル系樹脂組成物

⑰ 発明者 松葉邦美

高砂市高砂町沖浜町3-4-38

⑯ 特願 昭53-137186

⑰ 出願人 鐘淵化学工業株式会社

⑯ 出願 昭53(1978)11月6日

大阪市北区中之島3丁目2番4

⑰ 発明者 細井英機

号

高砂市高砂町沖浜町3-5-22

⑰ 代理人 弁理士 浅野真一

明細書

1. 発明の名称 塩化ビニル系樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

1. [I] 塩化ビニル系樹脂 100~50 重量%
と他の熱可塑性樹脂 50~0 重量%からなる塩化ビニル系樹脂又は塩化ビニル系樹脂混合物 100 重量部と、
[II] エステル結合以外には酸素原子を有しないアルキルアクリレート 99.9~20 重量%とエステル結合の他に酸素原子を有するアクリレート及び又はメタクリレート 0.1~10 重量%と、共重合可能な他のビニルモノマー 0~79.9 重量%からなる共重合体 0.1~10 重量部
とからなる塩化ビニル系樹脂組成物。
2. エステル結合の他に酸素原子を有するアクリレートがヒドロキシアクリレートである特許請求の範囲オ1項記載の塩化ビニル系樹脂

組成物。

3. エステル結合の他に酸素原子を有するアクリレートがアルコキシアクリレートである特許請求の範囲オ1項記載の塩化ビニル系樹脂組成物。
4. エステル結合の他に酸素原子を有するアクリレートがエボキシ基含有アクリレートである特許請求の範囲オ1項記載の塩化ビニル系樹脂組成物。
5. エステル結合の他に酸素原子を有するメタクリレートがヒドロキシメタクリレートである特許請求の範囲オ1項記載の塩化ビニル系樹脂組成物。
6. エステル結合の他に酸素原子を有するメタクリレートがアルコキシメタクリレートである特許請求の範囲オ1項記載の塩化ビニル系樹脂組成物。
7. エステル結合の他に酸素原子を有するメタクリレートがエボキシ基含有メタクリレートである特許請求の範囲オ1項記載の塩化ビニ

ル系樹脂組成物。

3. 発明の詳細を説明

本発明は、加工性の良好な、特に高溫金属面とのハクリ性良好な塩化ビニル系樹脂組成物。詳しくは、アルキルアクリレート、共重合可能な他ビニルモノマー、エステル結合の他に酸素原子を有するアクリレート及び又はメタクリレートからなる混合物の共重合体と、塩化ビニル系樹脂又は塩化ビニル系樹脂混合物からなる新規な塩化ビニル系樹脂組成物に関するものである。

塩化ビニル系重合体はその物理的性質、經濟性及び利用性のすぐれたポリマーであるが、種々の意味で加工性が悪いという欠点がある。即ち浴融粘度が高く、流动性が悪く、かつ熱分解し易いため成形加工領域が狭いばかりでなく、高溫加工において装置の金属表面に固着する傾向を生じる。しかし塩化ビニル系重合体の有用性は、加工に先立つて種々の変性剤を物理的に混合する事によって増大することができる。

- 3 -

合体を加える方法（特公昭 29-5246）、メチルメタクリレートを主成分とする共重合体を加える方法（特公昭 40-5311）、ステレンとアルキルアクリレート共重合体を加える方法（特公昭 37-18864）がある。これらは何れも塩化ビニル系重合体のゲル化速度を早め、高溫での引張伸度が増大するなどの2次加工性が改善されるが、成形機金属面への粘着性を低下させる効果は全く認められない。

本発明は、上記の問題点を解決したもので、
〔I〕 塩化ビニル系樹脂 100~50 重量%と他の
熱可塑性樹脂 50~0 重量%からなる塩化ビニル系樹脂又は塩化ビニル系樹脂混合物 100 重量部と、
〔II〕 99.9~20 重量%のエステル結合以外には酸素原子を有しないアルキルアクリレート、79.9~0 重量%の共重合可能な他ビニルモノマー、10~0.1 重量%のエステル結合の他に酸素原子を有するアクリレート及び又はメタクリレートからなる混合物の

- 5 -

特開昭55-62950(2)

これらの変性剤は滑剤、安定剤、着色剤、充填剤、顔料、架橋剤、粘着剤、可塑剤、加工助剤、衝撃変性剤及び熱変形温度改良剤のような物質を含む。

本発明は加工助剤として作用する樹脂変性剤を含有する塩化ビニル系重合体に関するものであり、本発明の変性剤はポリ塩化ビニル系重合体に加えられるとき、ポリマーの加工において、特にカレンジング、押出、ロールの際に実質的な改良が行われる。特に本発明の変性剤がポリ塩化ビニルに加えられる時、高溫で優れたロールよりのはがれを付与し、且つ“プレートアウト”に抵抗性を与える。また押出においては長時間の押出を可能とする。

塩化ビニル系重合体の成形加工性の向上を目的として、従来から塩化ビニル系重合体と相溶性を有する共重合体のいくつかが加工助剤として検討されてきた。即ち、メタクリル酸メチルとステレンの共重合体を加える方法（特公昭 32-4140）、ステレンとアクリロニトリル共重

- 4 -

共重合体 1.0~0.1 重量部

とからなる塩化ビニル系樹脂組成物である。

本発明は金属面からのハクリ性等の滑性の長期持続性に極めて優れた特性を有する塩化ビニル系樹脂組成物を提供するものである。以下本発明を詳細に説明する。

本発明における上記〔I〕成分にいうところの塩化ビニル系樹脂は、少なくとも 80 重量%以上か塩化ビニルである単独重合体及び又は共重合体、後塩素化ポリ塩化ビニルが含まれる。この塩化ビニル共重合体には酢酸ビニル、メチルメタクリレート、ブチルアクリレート等のモノビニリデン化合物 20 重量%以下が共重合されていてもよい。また、〔I〕成分における他の熱可塑性樹脂は、MBS樹脂、ABS樹脂、AS樹脂等の塩化ビニル系樹脂と混用できる通常の熱可塑性樹脂すべてを含む。

本発明の共重合体〔II〕成分の使用量は 0.1~1.0 重量部で、好ましくは 0.5~0.8 重量部である。0.1 重量部未満では効果が発現できず、

- 6 -

又 10 重量部をこえると塩化ビニル系樹脂本来の特徴を失つてくる。上記〔II〕成分について詳しく述べる。

本発明の〔II〕成分の特徴は、主としてエステル結合以外に酸素原子を有しないアルキルアクリレート、エステル結合の他に酸素原子を有する少量のアクリレート及び又はメタクリレートからなる混合物を重合して得られる共重合体であることがある。アルキルアクリレートと芳香族ビニルの共重合体、アルキルアクリレートとメチルメタクリレートの共重合体とポリ塩化ビニルのブレンド物は公知であるが、アルキルアクリレートとエステル結合の他に酸素原子を有する少量のアクリレート及び又はメタクリレートからなる共重合体が塩化ビニル系樹脂組成物の高温金属面とのハクリ性を飛躍的に向上させうることは全く示唆されていない新規な事実である。

本発明の〔II〕成分は、必要に応じてターシヤリードデシルメルカプタン等の一般的に用いいら

- 7 -

れる連鎖移動剤を含むことができる。好ましい連鎖移動剤の量は 0.5 ~ 3 重量% であり、〔II〕成分の分子量をおおよそ 10,000 ~ 300,000 とすることが好ましい。

エステル結合の他に酸素原子を有するアクリレート、メタクリレートとしては、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート等のヒドロキシアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート等のヒドロキシメタクリレート、メトキシエチルアクリレート、エトキシエチルアクリレート等のアルコキシアクリレート、メトキシエチルメタクリレート、エトキシエチルメタクリレート等のアルコキシメタアクリレート、グリシルアクリレート等のエボキシ基含有アクリレート、グリシルメタアクリレート等のエボキシ基含有メタアクリレート等が例示される。これらは単独あるいは 2 種以上を混合して用いることができる。これらは 0.1 ~ 10 重量% 含まれることが適

- 8 -

合

金属面からの優れたハクリ効果を発現するための必須条件であり、この範囲以下又は以上に於ては、ハクリ効果はあまり期待できない。

本発明の目的に於て、エステル結合以外に酸素原子を有するアクリレート、メタクリレートの最も好ましい量は 0.2 ~ 3.0 重量% である。本発明〔II〕成分のエステル結合以外に酸素原子を有しないアルキルアクリレートとしては 2-エチルヘキシルアクリレート、ブチルアクリレート、エチルアクリレート等のアルキル基の炭素数 3 ~ 8 のものが好ましい。

本発明の共重合体〔II〕成分に於ける他ビニルモノマーとしては、アルキルアクリレートと共に重合可能な、メチルメタアクリレート等のアルキルメタアクリレート、ステレン、 α -メチルステレン等の芳香族ビニル、アクリロニトリル等が例示され、これらは単独又は 2 種以上が同時に用いられ、好ましくはステレン、 α -メチルステレン等の芳香族ビニルを用いる。

本発明の〔II〕成分の重合は、KPS 等の熱分解型開始剤、又はレドツクス系開始剤等を用いて、

- 9 -

通常の乳化重合法によつて容易に行われる。又、本発明の〔II〕成分の重合に於てその乾燥後のペウダ-特性を自由に調整するため、〔II〕成分ポリマー存在下で塩化ビニル系重合体と相溶性のよい硬いポリマーを与えるメチルメタアクリレート、塩化ビニル、ステレン等のエチレン性不飽和モノマーを更に添加、重合したものも、又〔II〕成分ポリマーの重合に際してポリメチルメタアクリレートやポリ塩化ビニルの存在下に〔II〕成分ポリマーの重合を行つたものも本発明の実施例の一つである。〔II〕成分ポリマーと塩化ビニル系重合体に相溶性のよい硬いポリマーラテックスを各々ラテックス状態でブレンドしてもよい。

以下実施例にて本発明を詳細に説明する。なお、% ないし部は重量% ないし重量部を示す。

実施例 1

攪拌機及び冷却器つきの反応容器に蒸留水 200 部、ジオクチルスルフォコハク酸エステルソーダ 1.0 部、エチレンジアミンテトラ酢酸ナトリ

- 10 -

ウム 0.01 部, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 0.005 部, ソジウムホルムアルデヒドロサルファイト 1.0 部が装入される。次いで容器内を窒素で置換した後攪拌下、反応容器を 60°C に昇温し、ブチルアクリレート 8.9 部、ステレン 5.9 部、2-ヒドロキシエチルアクリレート 1.0 部及びターシヤリードデシルノルカブタン 1.0 部の混合物を 6 時間にわかつて添加し、添加終了後、更に 2 時間にわたり攪拌し、重合を終了した。得られたエマルジョンは冷却後、塩化カルシウムを用いて塩析し、乾燥して試料 W を合成した。

実施例 2

実施例 1 で得られた重合体 (A) と表 1 に示し、同様な方法によりつくられた他のポリマーは次の方法に従つてポリ塩化ビニルとブレンドされ高橋ロール面からのハクリ性評価を行つた。

ポリ塩化ビニル 100 部、表 1 に示した試料 1 部、糊系安定剤 2 部及び滑剤 1.0 部の混合物を 190°C 6 インチロールを用い混練し、10 分後のロール表面からのハクリ性を比較した。評

-11-

特開昭55-62950 (4)
価は通常の 10 点法とし、10 をバクリ特性最高、1 を最小としてある。即ち、10 に近いほどハクリ性が良好なことを示す。

表 1 表

試料	重合前混合物の組成 (部)								ロール ハクリ性
	(1) St	(2) EA	(3) BA	(4) 2EHA	(5) MMA	(6) AN	(7) TDM	(8) 2HEA	
実施例	(W)	59		89					1.0
	(B)	59		89					0.2
	(C)	59		89					1.0
比較例	(D)	59		89					4
	(E)	59		89					0
	(F)	59		20					1.0
実施例	(G)			98					1.0
	(H)	59			89				1.0
	(I)	59	89						1.0
実施例	(J)	49		89		10			1.0
	(K)	49		89		10			1.0
	(L)			69		29			1.0
比較例	(M)	88		10					1.0
	(N)	69				29			1.0
	(O)	44		10		44			1.0

-12-

注: (1) ステレン (2) エチルアクリレート (3) ブチルアクリレート (4) 2-エチルヘキシルアクリレート (5) メチルメタクリレート (6) アクリロニトリル (7) メードデシルメルカブタン (8) 2-ヒドロキシエチルアクリレート

実施例 3

2-ヒドロキシエチルアクリレート 1.0 部を、表 2 及び示すモノマーに置きかえた以外は実施例 1 に従つて得た重合体をポリ塩化ビニルとブレンドし、ロールハクリ性の評価を行つた。

表 2 表

		モノマー種類	量(部)	ロール ハクリ性
実施例	(A)	2-ヒドロキシエチルアクリレート	1.0	1.0
	(B)	エトキシエチルアクリレート	1.0	1.0
	(C)	グリシジルメタクリレート	1.0	1.0
	(D)	2-ヒドロキシエチルアクリレート	0.8	8
	(E)	2-ヒドロキシエチルアクリレート	3.0	9

-13-

実施例	(A)	グリシジルメタクリレート	0.5	1.0
		2-ヒドロキシエチルメタクリレート	0.5	
実施例	(B)	グリシジルアクリレート	1.0	1.0
	(C)	エトキシエチルメタクリレート	1.0	
比較例	(D)	2-ヒドロキシエチルメタクリレート	1.0	1.0
	(E)	..	0	

実施例 4

実施例 1 で得られた重合体 (A) は、次の表 3 に示した組成割合にブレンドされ、高橋ロール面からのハクリ性評価を行つた。

表 3 表

試料	塩化ビニル系樹脂混合物 (部)			重合体 (A)	糊系 安定剤	滑剤	ロール ハクリ性
	ポリ塩化 ビニル	後塩基 化塩ビ	AS樹脂				
実施例	(A)	100			1.0	1.0	1.0
	(B)	100			1.0	1.0	1.0
	(C)	70	30	1.0	1.0	1.0	8
比較例	(D)	100			0	1.0	1.0
	(E)	100			0	1.0	1.0
	(F)	70	30	0	1.0	1.0	1

-14-

特開昭55-62950 (5)

並：(a)(c)(d)(f)は、190°Cでロールハクリ試験を行つた。

(b)(e)は、205°Cでロールハクリ試験を行つた。

特許出願人 錦淵化学工業株式会社

代理人 弁理士 茂野真一

-15-